

09/508519

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP98/04286

25.09.98 EKV

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office. #1

出願年月日
Date of Application:

1997年 9月27日

出願番号
Application Number:

平成 9年特許願第27965

REC'D	13 NOV 1998
WIPO	PCT

出願人
Applicant(s):

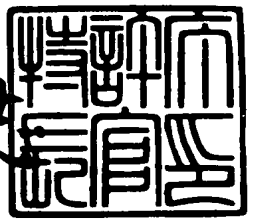
ティーディーケイ株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年10月30日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山建志



出証番号 出証特平10-3086794

【書類名】 特許願

【整理番号】 KK02P301

【提出日】 平成 9年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/00
G11B 7/24

【発明の名称】 コーティング用組成物及び光記録媒体

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 小巻 壮

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代表者】 佐藤 博

【代理人】

【識別番号】 100100561

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 正広

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コーティング用組成物及び光記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単官能（メタ）アクリル系モノマー及び2官能以上の多官能（メタ）アクリル系モノマーを含む放射線硬化性化合物（A）と、吸水性有機フィラー（C）と、吸水性無機フィラー（D）とを含む、コーティング用組成物。

【請求項2】 放射線硬化性化合物（A）は、単官能（メタ）アクリル系モノマー50～90重量%と、2官能以上の多官能（メタ）アクリル系モノマー10～50重量%とを含む、請求項1に記載のコーティング用組成物。

【請求項3】 放射線硬化性化合物（A）に対して、吸水性有機フィラー（C）10～60重量%と、吸水性無機フィラー（D）1～20重量%とを含む、請求項1又は2項に記載のコーティング用組成物。

【請求項4】 フィラー（C）（D）の粒径は、0.001～20 μ mである、請求項1～3項のうちのいずれか1項に記載のコーティング用組成物。

【請求項5】 放射線硬化性化合物（A）に対して、重合開始剤0.001～10重量%を含む、請求項1～4項のうちのいずれか1項に記載のコーティング用組成物。

【請求項6】 疎水性支持基体の少なくとも片面に、請求項1～5項のうちのいずれか1項に記載のコーティング用組成物の放射線硬化物からなるインク受理層を有する、記録材料。

【請求項7】 光記録媒体の光学的書き込み／読み取りを行う面とは反対側の面に、請求項1～5項のうちのいずれか1項に記載のコーティング用組成物の放射線硬化物からなるインク受理層を有する、光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、放射線硬化性化合物を含むコーティング用組成物に関し、より詳しくは、インクジェット方式によって画像情報や文字情報を印字し得るインク受理

層を形成できるコーティング用放射線硬化性組成物に関する。

また、本発明は、このコーティング用放射線硬化性組成物から形成されたインク受理層を有する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、光記録媒体において、光学的書き込み／読み取りを行う面とは反対側の面にインク受理層（レーベル印刷面）を設け、媒体の記録内容を表す画像や文字をインクジェット記録方式で印字し整理を行う要求が高まってきている。

【0003】

インクジェット記録方式に用いられるインクは、通常水性のものが使用され、このインクには、ノズルの目詰まり防止のため多価アルコール等が添加されている場合が多い。

【0004】

一方、インクジェット記録方式における被記録基体としては、従来、通常の紙や、多孔質のインク受理層を設けたインクジェット用特殊紙などの親水性処理されたものが使用されている。このようなインク受理層として、例えば、特開昭60-168651号公報には、ポリビニルアルコールとポリアクリル酸系水溶性高分子の使用が記載され、特開昭60-262685号公報には、ヒドロキシエチルセルロースの使用が記載され、特開昭61-181679号公報には、カルボキシメチルセルロースとポリエチレンオキサイドの混合物の使用が記載され、特開昭61-193879号公報には、水溶性セルロースとポリビニルピロリドンの混合物の使用が記載されている。これら公報に記載の水溶性ポリマーは親水性が非常に強いため、紙などの親水性の基体にはなじみやすく、親水性基体表面にこれら水溶性ポリマーからなるインク受理層を設ける場合には、基体とインク受理層の密着性に問題は生じない。

【0005】

しかしながら、例えば、光記録媒体の保護膜に多用されている紫外線硬化樹脂など、疎水性の強い表面を有する基体に対しては、上記公報に記載の水溶性ポリマーはなじみにくい。そのため、疎水性基体表面にこれら水溶性ポリマーからな

るインク受理層を設ける場合には、疎水性基体とインク受理層の密着性が悪く、積層後、容易に剥離してしまったり、また、インク受理層自体の耐水性が低く、印字後水滴によるインクの滲みの発生や表面のベタ付き等があり、実用性に問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、画像の鮮明性と速乾性に優れ、かつ水濡れ後に拭き取っても印字落ちや層全体の剥離がないなど、疎水性基体との密着性、耐水性及び印字の安定性に優れたインク受理層を一度の塗布工程で形成できるコーティング用組成物を提供することにある。

また、本発明は、このコーティング用組成物から形成されたインク受理層を有する光記録媒体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は鋭意検討した結果、放射線硬化性アクリル系化合物に、吸水性有機フィラーと吸水性無機フィラーとを添加した組成物によって、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明のコーティング用組成物は、単官能（メタ）アクリル系モノマー及び2官能以上の多官能（メタ）アクリル系モノマーを含む放射線硬化性化合物（A）と、吸水性有機フィラー（C）と、吸水性無機フィラー（D）とを含む。

【0009】

本発明の組成物において、放射線硬化性化合物（A）は、単官能（メタ）アクリル系モノマー50～90重量%と、2官能以上の多官能（メタ）アクリル系モノマー10～50重量%とを含むことが好ましい。

本発明の組成物において、放射線硬化性化合物（A）に対して、吸水性有機フィラー（C）10～60重量%と、吸水性無機フィラー（D）1～20重量%とを含むことが好ましい。

本発明の組成物において、放射線硬化性化合物（A）に対して、重合開始剤 0.001～10重量%を含むことが好ましい。

【0010】

また、本発明の記録材料は、疎水性支持基体の少なくとも片面に、上記のコーティング用組成物の放射線硬化物からなるインク受理層を有する。

本発明の光記録媒体は、光記録媒体の光学的書き込み／読み取りを行う面とは反対側の面に、上記のコーティング用組成物の放射線硬化物からなるインク受理層を有する。

【0011】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明の組成物において、放射線硬化性化合物（A）は、単官能（メタ）アクリル系モノマー及び架橋剤としての2官能以上の多官能（メタ）アクリル系モノマーを含む。

【0012】

（メタ）アクリル系の硬化物は、高硬度、高密着性、高架橋であり、光記録媒体の保護膜に多用されている紫外線硬化樹脂など、疎水性表面を有する基体に対して密着性が良い。

【0013】

本発明において、単官能（メタ）アクリル系モノマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、*N*-置換（メタ）アクリルアミド、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、カルボキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルフォリン、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0014】

これらのうち、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、モルフォリノ基、テトラヒドロフルフリル基を有する親水性の高いモノマーが好ましい。

【0015】

架橋剤としての2官能以上の多官能(メタ)アクリル系モノマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ウレタンエラストマーのアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの等が挙げられる。

【0016】

これらのうち、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0017】

本発明の組成物において、放射線硬化性化合物(A)は、単官能(メタ)アクリル系モノマー50~90重量%と、2官能以上の多官能(メタ)アクリル系モノマー10~50重量%とを含むことが好ましい。

【0018】

架橋剤としての多官能(メタ)アクリル系モノマーが10重量%未満であると、組成物を硬化させる時の硬化性や、硬化膜の強度に問題が生じやすい。一方、50重量%を超えると、得られる硬化膜の疎水性が強くなりすぎ、印字性が低下する傾向がある。

【0019】

放射線硬化性化合物（A）は、単官能（メタ）アクリル系モノマー60～90重量%と、多官能（メタ）アクリル系モノマー10～40重量%とを含むことがより好ましい。

【0020】

また、本発明の組成物において、架橋剤としての（メタ）アクリル系オリゴマー、ポリマーを、本発明の目的を損なわない程度に加えることも可能である。

放射線硬化性化合物（A）は、放射線照射、特に紫外線照射により重合硬化されるので、本組成物中には光重合開始剤ないし増感剤が含有されることが好ましい。用いる光重合開始剤ないし増感剤に特に制限はなく、例えば、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系等の通常のものから適宜選択すればよい。なお、光重合開始剤ないし増感剤として、複数の化合物を併用してもよい。光重合開始剤の含有量は、放射線硬化性化合物（A）に対して、0.001～10重量%、好ましくは0.5～9重量%程度とすれば良い。

【0021】

本発明の組成物において、吸水性有機フィラー（C）としては、特に限定されるものではないが、例えば、表面及び／又は内部にヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基などを有するようなフィラーが挙げられ、より具体的には、スタフィロイドAC-3832（武田薬品工業（株）製）、フロービーズEA209（住友精化学（株）製）、コラーゲンパウダーなどの動物性蛋白質超微粒子等が挙げられる。

【0022】

また、本発明の組成物において、吸水性無機フィラー（D）としては、特に限定されるものではないが、例えば、高純度アルミナ、シリカゲル、シリカーアルミナ、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、合成ゼオライト等が挙げられる。より具体的には、例えば、Silcron G-600（SCMケミカルズ社製）、アエロジルTT-600（アエロジル社製）等が挙げられる。

【0023】

上記吸水性有機フィラー（C）は、組成物の放射線硬化後の印字性能を向上さ

せる作用があり、一方、上記吸水性無機フィラー（D）は、組成物の基体上への塗布性を向上させる作用がある。従って、本発明の組成物は、吸水性有機フィラー（C）及び吸水性無機フィラー（D）の両者を必須成分として含む。フィラー成分が吸水性有機フィラー（C）のみであると、塗布性やポットライフに問題が生じ、吸水性無機フィラー（D）のみであると、十分な印字性が得られない。有機フィラー（C）及び無機フィラー（D）の両者を含むことにより、塗布性と印字性の両方に優れた特性を得ることができる。

【0024】

本発明の組成物は、放射線硬化性化合物（A）に対して、吸水性有機フィラー（C）10～60重量%と、吸水性無機フィラー（D）1～20重量%とを含むことが好ましい。有機フィラー（C）の量が10重量%未満であると、満足な印字性能が得られにくく、一方、有機フィラー（C）が60重量%を超えると、十分な硬度を有する硬化膜が得られにくい。また、無機フィラー（D）の量が1重量%未満であると、塗布性が悪くなりやすく、一方、無機フィラー（D）が20重量%を超えると、著しい増粘により塗布性が悪くなる。より好ましいフィラーの配合量は、放射線硬化性化合物（A）に対して、吸水性有機フィラー（C）20～50重量%、吸水性無機フィラー（D）3～15重量%である。

【0025】

また、本発明の組成物において、吸水性有機フィラー（C）及び吸水性無機フィラー（D）の粒径は、0.001～20 μ mであることが好ましい。粒径が0.001 μ m未満であると、吸水性が悪くなりやすく、一方、粒径が20 μ mを超えると、塗布表面の平滑性が悪くなり、膜がもろくなりやすい。より好ましい吸水性有機フィラー（C）及び吸水性無機フィラー（D）の粒径は、0.1～10 μ m程度である。なお、本明細書における粒径は、レーザーを用いた粒度測定法によって得られる値であり、例えば、日機装製のマイクロトラック等を用いて測定することができる。なお、レーザーを用いた粒度測定法については、例えば、超微粒子ハンドブック（1990年9月5日、フジ・テクノシステム社発行）の「2.2 粒子と電磁波の相互作用」の項（p.85-p.87）に記載されている。

【0026】

また、本発明の組成物においては、上記各成分の他に、マレイン酸、イタコン酸、N-ビニルピロリドン等のアクリル系モノマーと共重合可能なモノマーを、本発明の目的を損なわない程度に加えることも可能である。

【0027】

本発明のコーティング用組成物を、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂等の疎水性支持基体の片面又は両面に塗布し、紫外線などの放射線を照射して硬化させることにより、インクジェット方式に好適なインク受理層を有する記録シートが得られる。

【0028】

放射線の照射については、紫外線の代わりに電子線等を照射してもよく、場合によっては加熱後に紫外線を照射してもよい。塗膜に照射する紫外線強度は、通常、 $50\text{ mW}/\text{cm}^2$ 程度以上、照射量は、通常、 $200\sim2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 程度とすればよい。また、紫外線源としては、水銀灯などの通常のものを用いればよい。紫外線の照射により、上記各化合物はラジカル重合し硬化する。

【0029】

本発明のコーティング用組成物を、光記録媒体の保護膜上に塗布し、紫外線などの放射線を照射して硬化させることにより、インクジェット方式に好適なインク受理層を有する光記録媒体が得られる。

【0030】

光記録媒体として、例えば光記録ディスクは、例えば図1に示すような層構成である。すなわち、図1は、光記録ディスクの一例の部分断面を示す図であり、光記録ディスク(1)は、基板(2)上に、色素を主成分とする塗布型の記録層(3)、反射層(5) および保護膜(6) をこの順で有し、保護膜(6) 上に本発明のコーティング用組成物の放射線硬化物からなるインク受理層(7) を有する。

【0031】

基板(2) は、記録光および再生光(波長 $600\sim900\text{ nm}$ 程度、特に波長 $770\sim800\text{ nm}$ 程度の半導体レーザー光、特に 780 nm) に対し、実質的に透明(好ましくは透過率 88% 以上) な樹脂あるいはガラスから形成される。これにより、基板裏面側からの記録および再生が可能となる。

【0032】

基板(2)は、通常のサイズのディスク状であって、記録可能なCDとして用いる場合、厚さは1.2mm程度、直径は80~120mm程度とする。

基板材質としては、樹脂を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、TPX等の各種熱可塑性樹脂が好適である。基板(2)は射出成形等の公知の方法に従い製造すればよい。また、その際、トラッキング用やアドレス用等のために、グループ(21)等の所定のパターンを基板表面に形成することが好ましい。なお、基板(2)製造後に、2P法等によりグループ等の所定のパターンを有する樹脂層を形成してもよい。

【0033】

グループは、渦巻状の連続型グループであることが好ましく、深さは500~3000Å、幅は0.2~1.1 μm 、特に0.3~0.6 μm 、ランド(隣合うグループ同士の間の部分)幅は0.5~1.4 μm 、特に1.0~1.3 μm であることが好ましい。グループをこのような構成とすることにより、グループ部の反射レベルを下げることなく、良好なトラッキング信号を得ることができる。なお、グループには、アドレス信号用の凹凸を設けることもできる。また、記録光は、グループ内の記録層に照射されるよう構成されることが好ましい。

【0034】

記録層(3)は、1種類の色素だけを含むしてもよく、あるいは2種以上の色素が相溶した構成であってもよい。

CD信号を記録する場合には、記録層(3)の記録光および再生光波長における消衰係数(複素屈折率の虚部) k は、0.03~0.25であることが好ましい。 k が0.03未満となると記録層の吸収率が低下し、通常の記録パワーで記録を行なうことが困難となる。また、 k が0.25を超えると、反射率が60%を下回ってしまい、CD規格による再生を行なうことが困難となる。なお、 k が0.03~0.20、特に0.03~0.15であると、きわめて好ましい結果が得られる。

【0035】

また、記録層(3)の屈折率(複素屈折率の実部) n は、1.8~4.0、より

好ましくは、2.0～3.0であることが好ましい。 $n < 1.8$ では反射率が低下し、また信号変調度が小さくなり、CDプレーヤによる再生が困難となる傾向にある。また、 $n > 4.0$ とするためには、原料色素の入手が難しい。

【0036】

記録層(3)に用いる光吸収性の色素としては、吸収極大が600～900nm、好ましくは600～800nm、より好ましくは650～750nmであれば、他に特に制限はなく、例えばシアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アントラキノン系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ピリリウムないしチアピリリウム塩系、スクワリリウム系、クロコニウム系、ホルマザン系、金属錯体色素系等から1種ないし2種以上を目的に応じて適宜選択すればよい。

【0037】

シアニン系色素としては、芳香族縮合環を有してもよいインドレニン環、特にベンゾインドレニン環を有するシアニン色素が好ましい。また、インドレニン環はペンタメチン鎖を介して結合したものであることが好ましい。

【0038】

また、光吸収色素に一重項酸素クエンチャーを混合して用いることが好ましい。さらに、色素カチオンと一重項酸素クエンチャーアニオンとのイオン結合体を光吸収色素として用いることも好ましい。

【0039】

クエンチャーとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオール α -ジケトン系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体が好ましい。また、窒素のラジカルカチオンを有するアミン系化合物やヒンダードアミン等のアミン系のクエンチャーも好適である。

【0040】

結合体を構成する色素としては、インドレニン環を有するシアニン色素が、またクエンチャーとしてはビスフェニルジチオール金属錯体等の金属錯体色素が好ましい。

【0041】

なお、クエンチャーは、光吸収色素と別個に添加しても、結合体の形として用いてもよいが、光吸収色素の総計の1モルに対し1モル以下、特に0.05~0.5モル程度添加することが好ましい。これにより、耐光性が向上する。

【0042】

記録層に用いる色素には、上記のような光吸収性の色素、色素-クエンチャー混合物、色素-クエンチャー結合体から上記範囲の n および k を有するものを選択すればよいが、新たに分子設計を行ない合成してもよい。

【0043】

なお、色素の記録光および再生光に対する k は、その骨格や置換基により0~2程度まで種々変化しているため、例えば k が0.03~0.25の色素を選定するに際しては、その骨格や置換基に制限がある。このため、塗布溶剤に制限を生じたり、基板材質によっては塗工できないこともある。あるいは気相成膜できないこともある。また、新たに分子設計を行なう場合、設計および合成に大きな労力を必要とする。

【0044】

このことは、波長依存性の改善にも適用できる。半導体レーザーの波長は通常 $\pm 10\text{nm}$ の範囲にあり、市販のCDプレーヤにおいては、 770nm から 790nm の範囲で70%以上の反射率を確保する必要がある。一般に色素の k 値は大きな波長依存性をもつものが多く、 780nm では適切な値であっても、 770nm あるいは 790nm では大きくはずれてしまう場合が多い。このような場合には、第二の色素を混合することによって、 $780\pm 10\text{nm}$ の範囲で常に適切な n および k 値が得られるように設定することができる。

【0045】

この結果、塗布溶剤等の制約などの制限が緩和され、また、合成が容易で安価な色素の使用や、特性の良好な色素の使用や、難溶性の色素の使用をも可能とすることができる。

【0046】

記録層(3)を混合色素層とする場合、用いる色素は、 $n=1.6\sim 6.5$ 、 $k=0\sim 2$ の範囲内のものから選択すればよい。

なお、 n および k の測定に際しては、所定の透明基板上に記録層を例えば40～100nm程度の厚さに実際の条件にて設層して、測定用サンプルを作製する。次いで、この測定用サンプルの基板を通しての反射率あるいは記録層側からの反射率を測定する。反射率は、記録再生光波長を用いて鏡面反射（5°程度）にて測定する。また、サンプルの透過率を測定する。これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三P168～178に準じ、 n 、 k を算出すればよい。

【0047】

記録層は、色素および有機溶剤を含有する塗布液を用い、この塗布液を回転する基板上に展開塗布するスピコート法により形成される。

記録層形成のための塗布液に用いる有機溶剤としては、アルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系等から、用いる色素に応じて適宜選択すればよいが、一分子中に2つ以上の官能基を有する有機溶剤が好適である。

スピコート後、必要に応じて塗膜を乾燥させる。

【0048】

このようにして形成される記録層の厚さは、目的とする反射率などに応じて適宜設定されるものであるが、通常、100～300nm程度である。

【0049】

記録層(3)上には、直接密着して反射層(5)が設層される。反射層(5)は、Au、Ag又はAg系合金から構成されるが、反射率が高いこと、耐食性が良好であることから、Auが好ましい。

【0050】

Ag系合金としては、Agに加え、Cu、Ti、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Au、Al等から選ばれる1種以上の元素を含むものが好ましいが、高反射率を得るためにはAgの含有率を40原子%以上とすることが好ましい。

【0051】

反射層(5)を形成するには、スパッタ、蒸着等の各種気相成膜法を用いればよ

い。また、反射層(5)の厚さは、20nm以上であることが好ましい。厚さが小さくなると反射率が不十分となる傾向にある。

【0052】

反射層を上記のような構成とすることにより、光記録ディスクとしたときの基板を通しての反射率(未記録部)は、60%以上、特に70%以上が得られる。

【0053】

反射層(5)上には、保護膜(6)が設けられる。

保護膜(6)は、反射層(5)の損傷を避けるためにスピコート法により形成されることが好ましいが、スクリーン印刷法、ディッピング法またはスプレーコート法等を用いてもよい。保護膜(6)の形成条件は特に限定されず、塗布液の粘度や目的とする厚さなどに応じて適宜決定すればよい。

【0054】

保護膜の厚さは1~20 μ m程度とすることが好ましい。厚さが小さくなると反射層や記録層の防食効果が不十分となる傾向にある。厚さが大きくなると、硬化の際の収縮によりクラックが生じたり、ディスクに反りが発生しやすくなる。

【0055】

保護膜は、放射線硬化樹脂から構成することが好ましい。具体的には、放射線硬化型化合物やその重合用組成物を放射線硬化させた物質から構成されることが好ましい。このようなものとしては、イオン化エネルギーに感応し、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の放射線照射による架橋あるいは重合する基を分子中に含有または導入したモノマー、オリゴマーおよびポリマー等を挙げることができる。これらは多官能、特に3官能以上であることが好ましく、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。

【0056】

放射線硬化性モノマーとしては、分子量2000未満の化合物が、オリゴマーとしては分子量2000~10000のものが好適である。これらはスチレン、

エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート等も挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ウレタンエラストマーのアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの、フェノールエチレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート、特開平1-165050号公報（特公平8-27990号公報）に示されるペンタエリスリトール縮合環に（メタ）アクリル基またはε-カプロラクトン-アクリル基のついた化合物、特殊アクリレート類等のアクリル基含有モノマーおよび／またはオリゴマーが挙げられる。その他、放射線硬化性オリゴマーとしては、オリゴエステルアクリレートやウレタンエラストマーのアクリル変性体、あるいはこれらのものにCOOH等の官能基が導入されたもの等が挙げられる。

【0057】

また、上記の化合物に加えて、あるいはこれにかえて熱可塑性樹脂を放射線感応変性することによって得られる放射線硬化型化合物を用いてもよい。このような放射線硬化性樹脂の具体例としては、ラジカル重合性を示す不飽和二重結合を有するアクリル酸、メタクリル酸、あるいはそれらのエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸、マレイン酸誘導体等の不飽和結合等の、放射線照射による架橋あるいは重合する基を熱可塑性樹脂の分子中に含有、または導入した樹脂である。放射線硬化性樹脂に変性できる熱可塑性樹脂の例としては、塩化ビニル系共重合体、飽和ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、繊維素誘導体等を挙げることができる。その他、放射線感応変性に用いることのできる樹脂としては、多官能ポリエステル樹脂、ポリエーテルエステル樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂および誘導体（PVPオレフィン共重合体）、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、スピロアセタール樹脂、水酸

基を含有するアクリルエステルおよびメタクリルエステルを重合成分として少くとも一種含むアクリル系樹脂等も有効である。

【0058】

重合用塗布組成物は放射線照射、特に紫外線照射により硬化されるので、重合用組成物中には光重合開始剤ないし増感剤が含有されることが好ましい。用いる光重合開始剤ないし増感剤に特に制限はなく、例えば、前述したものと同様のものが挙げられる。重合用組成物における光重合開始剤の含有量は、通常0.5～5重量%程度とすればよい。このような重合用組成物は、常法に従い合成してもよく、市販の化合物を用いて調製してもよい。

【0059】

保護膜を形成するための放射線硬化型化合物を含有する組成物としては、エポキシ樹脂および光カチオン重合触媒を含有する組成物も好適に使用される。

エポキシ樹脂としては、脂環式エポキシ樹脂が好ましく、特に、分子内に2個以上のエポキシ基を有するものが好ましい。脂環式エポキシ樹脂としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド等の1種以上が好ましい。脂環式エポキシ樹脂のエポキシ当量に特に制限はないが、良好な硬化性が得られることから、60～300、特に100～200であることが好ましい。

【0060】

光カチオン重合触媒は、公知のいずれのものを用いてもよく、特に制限はない。例えば、1種以上の金属フルオロホウ酸塩および三フッ化ホウ素の錯体、ビス(ペルフルオロアルキルスルホニル)メタン金属塩、アリアルジアゾニウム化合物、6A族元素の芳香族オニウム塩、5A族元素の芳香族オニウム塩、3A族～5A族元素のジカルボニルキレート、チオピリリウム塩、MF₆アニオン(ただしMは、P、AsまたはSb)を有する6A族元素、トリアリアルスルホニウム

錯塩、芳香族イオドニウム錯塩、芳香族スルホニウム錯塩等を用いることができ、特に、ポリアリールスルホニウム錯塩、ハロゲン含有錯イオンの芳香族スルホニウム塩またはイオドニウム塩、3A族元素、5A族元素および6A族元素の芳香族オニウム塩の1種以上を用いることが好ましい。

【0061】

また、有機金属化合物と光分解性を有する有機けい素化合物とを含有する光カチオン重合触媒も用いることができる。このような光カチオン重合触媒は非強酸系であるため、光磁気記録ディスクの腐食性の高い記録層に対する悪影響を避けることができる。有機金属化合物としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Zr等の金属原子に、アルコキシ基、フェノキシ基、 β -ジケトナト基等が結合した錯体化合物が好ましい。これらのうち特に有機アルミニウム化合物が好ましく、具体的には、トリスメトキシアルミニウム、トリプロピオナトアルミニウム、トリストリフルオロアセチルアルミニウム、トリエチルアセトアセトナトアルミニウムが好ましい。

【0062】

光分解性を有する有機けい素化合物は、紫外線等の光照射によりシラノールを生じるものであり、ペルオキシシラノ基、 α -ニトロベンジル基、 α -ケトシリル基等を有するけい素化合物が好ましい。

【0063】

組成物中の光カチオン重合触媒の含有量は、エポキシ樹脂100重量部に対し、0.05~0.7重量部、特に0.1~0.5重量部であることが好ましい。

【0064】

このようななかでも、放射線硬化型化合物としてアクリル基を有するものを用い、光重合増感剤ないし開始剤を含有する塗膜を放射線、特に紫外線硬化したものであることが好ましい。

【0065】

保護膜を形成する際には、上記したような重合用組成物の塗膜に紫外線又は電子線等を照射して硬化する。

なお、保護膜には、必要に応じて各種顔料粒子が含まれていてもよい。

【0066】

この保護膜(6)上に本発明のコーティング用組成物の放射線硬化物からなるインク受理層(7)が設けられる。コーティング用組成物は、例えばスクリーン印刷法により塗布され、これに紫外線などの放射線を照射して硬化させることにより、インクジェット方式に好適なインク受理層となる。

【0067】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみ
に限定されるものではない。

【実施例1】

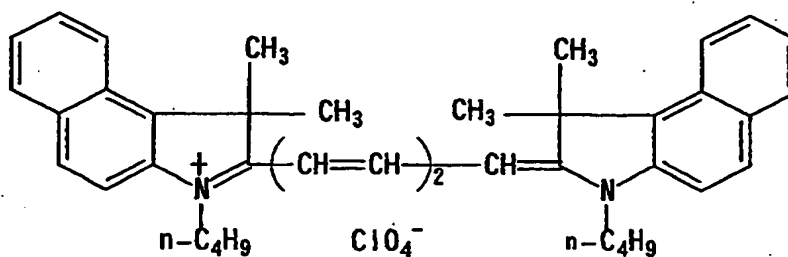
図1に示した構成の追記型コンパクトディスク(CD-R)を作成した。まず、保護膜(6)形成までを行った。すなわち、渦巻状の連続グルーブを有する直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート樹脂基板(2)上に、スピコート法により色素を含有する記録層(3)を形成した。この記録層(3)上に反射層(5)を形成し、さらに、保護膜(6)を順次形成した。

【0068】

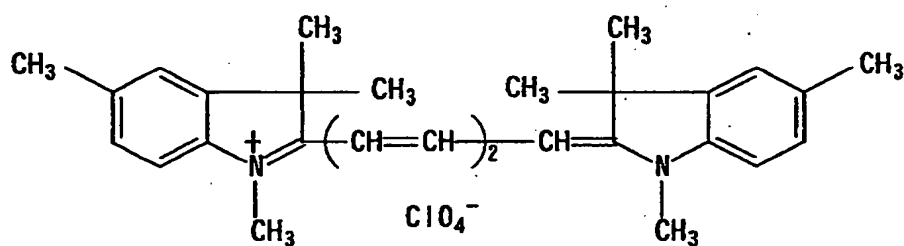
記録層(3)形成に用いた塗布液は、色素および有機溶剤を含有するものであり、色素としては、下記化1の色素A1およびA2ならびに一重項酸素クエンチャーQを用い、色素中のA1含有率は60重量%、A2含有率は30重量%、一重項酸素クエンチャー含有率は10重量%とした。

【0069】

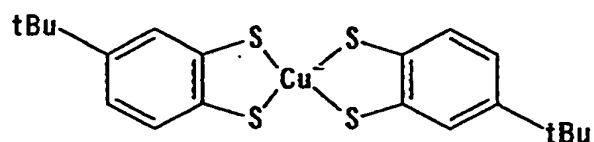
【化1】



A 1



A 2



Q

【0070】

また、有機溶剤としては、ジアセトンアルコールを用いた。そして、塗布液中の色素含有率は5重量%とした。また、記録層の厚さは200nmとした。

続いて、これら各ディスクについて、反射層をスパッタ法により形成した。反射層の厚さ及び組成は次の通りであった。

反射層 (80 nm) : Au

【0071】

次に、反射層(5)上に保護膜(6)を形成した。保護膜(6)は、紫外線硬化型樹脂:SD-211(大日本インキ化学工業(株)製)をスピコートにより塗工し、紫外線硬化を行なって形成した。硬化後の保護膜厚は5 μ mであった。

【0072】

次に、このディスク(A)の保護膜(6)上に、インク受理層(7)を以下のようにして形成した。

下記組成の各成分をミキサー中で1時間攪拌して、塗布液No. 11を調製した。

【0073】

(塗布液No. 11の組成)

単官能モノマー:

a-1 (アロニックスM-5600、東亜合成化学(株)製) 30重量部

アクリロイルモルフォリン 10重量部

多官能モノマー:

b-1 (A-600、新中村化学工業(株)製) 20重量部

重合開始剤:イルガキュアー651(チバガイギー社製) 5重量部

有機フィラー:

スタフィロイドAC-3832(粒径、0.3 μ m) 30重量部

無機フィラー:

Silcron G-600(粒径、4.7 μ m) 5重量部

【0074】

この塗布液No. 11を用いて、前記ディスクの保護膜(6)上にスクリーン印刷により塗膜を形成した。この塗膜に、超高圧水銀灯を用いて照射面のランプ強度が500 mJ/cm²となるように紫外線を照射して硬化させ、約10 μ mのインク受理層(7)を形成した。このようにして得られた光記録媒体をサンプルN

o. 11とする。

【0075】

塗布液No. 11において、モノマーb-1の代わりに、トリメチロールプロパントリアクリレートを用いた以外は同様の塗布液No. 12を調製し、この塗布液No. 12を用いて、同様にしてインク受理層を形成した。この光記録媒体をサンプルNo. 12とする。

【0076】

塗布液No. 11において、モノマーa-1の30重量部の代わりにモノマーa-2（アロニックスM-5700、東亜合成化学（株）製）25重量部、アクリロイルモルフォリン10重量部の代わりにポリエチレングリコール90メタクリレート15重量部をそれぞれ用いた以外は同様の塗布液No. 13を調製し、この塗布液No. 13を用いて、同様にしてインク受理層を形成した。この光記録媒体をサンプルNo. 13とする。

【0077】

塗布液No. 13において、モノマーa-2（アロニックスM-5700）の代わりに、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを用いた以外は同様の塗布液No. 14を調製し、この塗布液No. 14を用いて、同様にしてインク受理層を形成した。この光記録媒体をサンプルNo. 14とする。

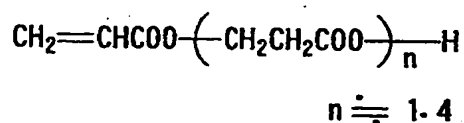
【0078】

なお、本実施例で用いたアロニックスM-5600、アロニックスM-5700、A-600、イルガキュアー651の構造は、下記化2の通りである。

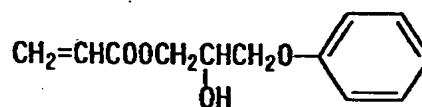
【0079】

【化2】

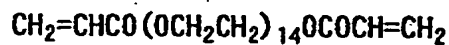
アロニックス M-5600



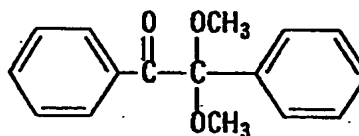
アロニックス M-5700



A-600



イルガキュア-651



【0080】

【比較例1】

実施例1における塗布液No. 11、No. 12それぞれにおいて、有機フィラー：スタフィロイドAC-3832を添加せず、無機フィラー：Silcron G-600を35重量部とした以外は同様の塗布液No. 15、No. 16を

それぞれ調製し、塗布液No. 15、No. 16それぞれを用いて、同様にしてインク受理層を形成した。これらの光記録媒体をサンプルNo. 15、No. 16とする。

【0081】

実施例1における塗布液No. 13、No. 14それぞれにおいて、無機フィラー：Silcron G-600を添加せず、有機フィラー：スタフィロイドAC-3832を35重量部とした以外は同様の塗布液No. 17、No. 18をそれぞれ調製し、塗布液No. 17、No. 18それぞれを用いて、同様にしてインク受理層を形成した。これらの光記録媒体をサンプルNo. 17、No. 18とする。

【0082】

得られたサンプルNo. 11～No. 18のインク受理層面に、インクジェットカラープリンター（（株）マスターマインド製、myPRINTLAB）を用いて印字を行った。インクは、Canon BJC600J用のカラーインクを使用した。

【0083】

印字性については、以下のように表面性、解像度、乾燥性の評価を行った。

（表面性）

スクリーン印刷の表面を観察し、次のように評価した。

- ◎：非常になめらかであり、表面がさらさらしているもの
- ：なめらかでベタ付き感のないもの
- △：表面はなめらかであるが、指触したときベタ付き感のあるもの
- ×：表面にメッシュ痕や気泡痕の残るもの

【0084】

（解像度）

インクとインクの重なり部分または印刷の境界部分において、

- ◎：滲みが見られない
- ：0.4mm以下の滲みのあるもの
- △：0.4mmより大きく0.8mm以下の滲みのあるもの

×：0.8mmより大きいしみやインクのはじきがあるもの

【0085】

(乾燥性)

印字を行い、印字後、印字表面に指触したとき、インクが指に付着しなくなるまでの時間を乾燥時間とし、以下の基準で評価した。

◎：乾燥時間が30秒以下の場合

○：乾燥時間が30秒を超え2分以下の場合

△：乾燥時間が2分を超え10分以下の場合

×：乾燥時間が10分を超える場合

耐水性については、印字を行い、印字を乾燥した後、印字面を流水中に1分間さらし、以下のようにインク吸着性、膜質の評価を行った。

【0086】

(インク吸着性)

印字面を流水中に1分間さらす前と後で、印字文字や絵を目視で観察して、印字の濃さの変化を調べた。

○：印字の濃さがほとんど変化しないもの

△：印字の濃さがやや薄くなったが、読み取れるもの

×：印字が消えて読み取れなくなったもの

【0087】

(膜質)

印字面を流水中に1分間さらす前と後で、コーティング層の状態を目視で観察した。

○：層表面がほとんど変化しない場合

△：層表面が多少軟化する場合

×：層が流水と一緒に流れたり剥離する場合

【0088】

以上の各光記録媒体サンプルの性能評価の結果を表1に示す。表1より、本発明によるサンプルNo. 11～No. 14のインク受理層は、インクジェット記録方式において実用上十分な性能を有することが明らかである。一方、比較サン

ブルNo. 15、No. 16のインク受理層は、表面性には優れるものの、解像度、乾燥性やインク吸着性に劣る。また、比較サンプルNo. 17、No. 18のインク受理層は、表面性、膜質に劣る。

【0089】

【表1】

	サンプル	<印字性>			<耐水性>	
		表面性	解像度	乾燥性	インク吸着性	膜質
実施例1	No. 11	○	○	○	○	○
	No. 12	○	○	○	○	○
	No. 13	○	◎	◎	○	○
	No. 14	○	◎	◎	○	○
比較例1	No. 15	◎	△	×	△	○
	No. 16	◎	△	×	△	○
	No. 17	×	○	○	○	△
	No. 18	×	○	○	○	△

【0090】

【実施例2及び比較例2】

実施例1及び比較例1で用いた各塗布液No. 11～No. 18において、有機フィラー：スタフィロイドAC-3832の代わりにフロービーズEA209（粒径、10 μ m）を用い、無機フィラー：SilcronG-600の代わりにアエロジルTT-600（粒径、0.04 μ m）を用いた以外は同様の塗布液No. 21～No. 28をそれぞれ調製し、これら各塗布液No. 21～No. 28を用いて、同様にしてインク受理層を形成した。これら各光記録媒体をサンプルNo. 21～No. 28とする。

【0091】

得られたサンプルNo. 21～No. 28について、実施例1と同様の評価を行った。表2に示すように、本発明によるサンプルNo. 21～No. 24のインク受理層は、インクジェット記録方式において実用上十分な性能を有することが明らかである。一方、比較サンプルNo. 25、No. 26のインク受理層は、表面性には優れるものの、解像度に劣る。また、比較サンプルNo. 27、N

o. 28のインク受理層は、表面性、膜質に劣る。

【0092】

【表2】

	サンプル	<印字性>			<耐水性>	
		表面性	解像度	乾燥性	インク吸着性	膜質
実施例2	No. 21	○	○	○	○	○
	No. 22	○	○	○	○	○
	No. 23	○	◎	◎	○	○
	No. 24	○	◎	◎	○	○
比較例2	No. 25	◎	△	△	△	○
	No. 26	◎	△	△	△	○
	No. 27	×	○	○	○	×
	No. 28	×	○	○	○	×

【0093】

【実施例3及び比較例3】

実施例2及び比較例2で用いた各塗布液No. 21～No. 24、No. 27～No. 28において、有機フィラー：フロービーズEA209の代わりに動物性蛋白質微粒子（粒径、5 μ m）を用いた以外は同様の塗布液No. 31～No. 34、No. 37～No. 38をそれぞれ調製し、これら各塗布液を用いて、同様にしてインク受理層を形成した。これら各光記録媒体をサンプルNo. 31～No. 34、No. 37～No. 38とする。

【0094】

得られたサンプルNo. 31～No. 34、No. 37～No. 38について、実施例1と同様の評価を行った。表3に示すように、本発明によるサンプルNo. 31～No. 34のインク受理層は、インクジェット記録方式において実用上十分な性能を有することが明らかである。一方、比較サンプルNo. 37、No. 38のインク受理層は、表面性、膜質に劣る。

【0095】

【表3】

	サンプル	<印字性>			<耐水性>	
		表面性	解像度	乾燥性	インク吸着性	膜質
実施例3	No. 31	○	○	○	○	○
	No. 32	○	○	○	○	○
	No. 33	○	◎	◎	○	○
	No. 34	○	◎	◎	○	○
比較例3	No. 37	×	○	○	○	△
	No. 38	×	○	○	○	△

【0096】

【実施例4】

この実施例は、保護膜(6)が1層構成であるディスク(A)の代わりに、保護膜(6)が2層構成であるディスク(B)を用いた実施例である。

実施例1でのディスク(A)の作成の場合と全く同様にして、反射層(5)までの形成を行った。この反射層(5)上に、紫外線硬化型樹脂：SD-211をスピコートにより塗工し、紫外線硬化を行なって、硬化後の厚さ5 μ mの下部保護膜を形成した。続いて、下部保護膜上に、大日本インキ化学工業(株)製のスクリーン印刷用白インキ(SSD F27 WHITE)を用い、スクリーン印刷により厚さ8 μ mの上部保護膜を形成し、ディスク(B)を作成した。

【0097】

次に、このディスク(B)の上部保護膜上に、実施例1で用いた塗布液No. 11～No. 14をそれぞれ用いて、同様にしてインク受理層(7)を形成した。これら各光記録媒体をサンプルNo. 41～No. 44とする。

【0098】

また、実施例2で用いた塗布液No. 21～No. 24をそれぞれ用いて、同様にしてインク受理層(7)を形成した。これら各光記録媒体をサンプルNo. 51～No. 54とする。

【0099】

さらに、実施例3で用いた塗布液No. 31～No. 34をそれぞれ用いて、同様にインク受理層(7)を形成した。これら各光記録媒体をサンプルNo. 61～No. 64とする。

【0100】

得られたサンプルNo. 41～No. 44、No. 51～No. 54、No. 61～No. 64について、実施例1と同様の評価を行った。表4に示すように、これらサンプルのインク受理層は、インクジェット記録方式において実用上十分な性能を有することが明らかである。これらのサンプルは、上部保護膜中に白色顔料を含有させたので、発色性が良好ではっきりとしたものになった。

【0101】

【表4】

	サンプル	<印字性>			<耐水性>	
		表面性	解像度	乾燥性	インク吸着性	膜質
実施例4	No. 41	○	○	○	○	○
	No. 42	○	○	○	○	○
	No. 43	○	◎	◎	○	○
	No. 44	○	◎	◎	○	○
	No. 51	○	○	○	○	○
	No. 52	○	○	○	○	○
	No. 53	○	◎	◎	○	○
	No. 54	○	◎	◎	○	○
	No. 61	○	○	○	○	○
	No. 62	○	○	○	○	○
	No. 63	○	◎	◎	○	○
	No. 64	○	◎	◎	○	○

【0102】

【発明の効果】

本発明のコーティング用組成物によれば、上述のように、この組成物を放射線

硬化させることにより、インクジェット記録方式における画像鮮明性、耐水性及び基体との密着性に優れるインク受理層を形成することができる。

従って、本発明のコーティング用組成物は、通常のインクジェット記録材料のインク受理層や、特に光記録媒体のインク受理層形成用として非常に有用である。

【0103】

本発明の光記録媒体によれば、このコーティング用組成物から形成されたインク受理層を有するので、従来に比べ、カラー印字性に優れ、インクの滲みやハジキなどがなく、且つベタ付きのない被記録表面層を有する被記録媒体が提供される。特に、インク受理層は速乾性に優れるので、高解像度のグラフィックや写真の印刷に適しており、色の滲みのない優れた印刷を行うことができる。さらに、流水にさらした後に拭き取っても印字落ちや層全体の剥離がなく、耐水性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による光記録ディスクの一例の部分断面を示す図である。

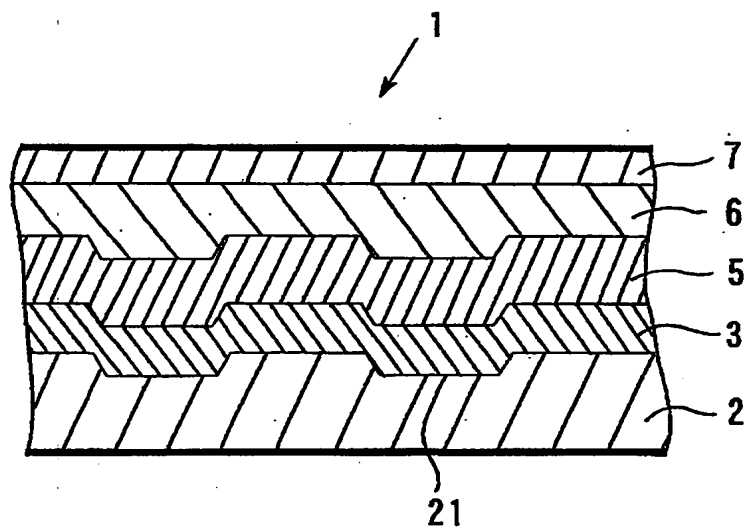
【符号の説明】

- (1) : 光記録ディスク
- (2) : 基板
- (21) : グループ
- (3) : 記録層
- (5) : 反射層
- (6) : 保護膜
- (7) : インク受理層

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 疎水性基体との密着性、耐水性及び印字の安定性に優れたインク受理層を形成できるコーティング用組成物、及びこの組成物から形成されたインク受理層を有する光記録媒体を提供する。

【解決手段】 組成物は、単官能（メタ）アクリル系モノマー50～90重量%及び多官能（メタ）アクリル系モノマーオリゴマー10～50重量%から構成される放射線硬化性化合物（A）と、（A）に対して、吸水性有機フィラー（C）10～60重量%と、吸水性無機フィラー（D）1～20重量%とを含む。この組成物を保護膜6上に塗布し硬化させて、インク受理層7を形成し、光ディスク1を得る。

【選択図】 図1

020356

委 任 状

平成 9 年 8 月 25 日

私は、識別番号 100100561 弁理士 岡田正広 氏
を以って代理人として下記の事項を委任します。

1. 特許出願

に関する一切の件、並びに本件に関する出願審査の請求、優先審査に関する事情説明書の提出、情報の提出、放棄または取下げ、出願変更、出願人名義変更、証明の請求、拒絶査定に対する審判の請求及びその取下げ並びに本件及びその審判物件の下附を受けること

2. 上記出願に関する実用新案技術評価の請求及び国内処理の請求
3. 上記出願に基づく特許権の存続期間の延長登録の出願及びその取下げ
4. 上記出願に係る特許に対する特許異議の申立て、又は商標(防護標章)登録に対する登録異議の申立てに関する手続
5. 上記出願に基づく特許法第41条第1項又は実用新案法第8条第1項の規定による優先権の主張及びその取下げ
6. 上記事項に関する行政不服審査法に基づく諸手続
7. 上記事項に関する復代理人の選任及び解任

住 所 東京都中央区日本橋一丁目13番1号

名 称 ティーディーケイ株式会社

代 表 者 佐 藤 博



【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100100561

【住所又は居所】 大阪府中央区材木町1番6号 第12新興ビル8階
岡田正広特許事務所

【氏名又は名称】 岡田 正広

【提出された物件の記事】

【提出物件名】 委任状（代理権を証明する書面） 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名 ティーディーケイ株式会社